

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06318575 A**

(43) Date of publication of application: **15.11.94**

(51) Int. Cl. **H01L 21/302**  
**C23F 4/00**  
**H05H 1/46**

(21) Application number: **05105737**

(71) Applicant: **SONY CORP**

(22) Date of filing: **06.05.93**

(72) Inventor: **YANAGIDA TOSHIHARU**

**(54) DRY ETCHING**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a low-contamination etching process by etching a silicon compound layer with etching gas which includes an inorganic oxide selected from carbon oxide, nitrogen oxide and sulfur oxide and a specific higher-order fluorocarbon compound.

**CONSTITUTION:** A silicon compound is etched with etching gas which includes an inorganic compound selected from carbon oxide, nitrogen oxide, and sulfur oxide and a higher-order fluorocarbon(FC) compound shown by a general expression  $C_xF_y$  (x, y: the number of atoms,  $x^2, y \geq 2$ ). By this method, deposition of carbon polymer is reduced and high selectivity is achieved for a resist mask and a base material layer. A main etching

species is supplied from the higher-order FC compound to achieve a high-speed anisotropy. Furthermore, a selectivity of a process can be much more increased and contamination is reduced by increasing the content of the inorganic oxide at the time of overetching and by depositing S.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

**BEST AVAILABLE COPY**

L1: Entry 4 of 6

File: DWPI

Jul 15, 2002

DERWENT-ACC-NO: 1995-033452

DERWENT-WEEK: 200253

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Dry etching process giving highly reliable semiconductor devices - using gas contg. fluorocarbon and one of carbon oxide, nitrogen oxide and sulphur oxide

PRIORITY-DATA: 1993JP-0105737 (May 6, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 3301157 B2	July 15, 2002		007	H01L021/3065
JP 06318575 A	November 15, 1994		008	H01L021/302

INT-CL (IPC): C23F 4/00; H01L 21/302; H01L 21/3065; H05H 1/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06318575A

BASIC-ABSTRACT:

The process uses a gas contg. inorganic oxide gas selected from at least one of CO, NO or SO gases and a high order fluorocarbon gas of formula  $C_xF_y$ , where x is at least 2 and y  $2x+2$ .

USE/ADVANTAGE - Used for mfr. of high integration, high performance, high reliability semiconductor devices. Process decreases deposition amt. of C gp. polymer, can achieve high selectivity, and low contamination.

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-318575

(43)公開日 平成6年(1994)11月15日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/302

F 9277-4M

C 2 3 F 4/00

E 8414-4K

H 0 5 H 1/46

9014-2G

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-105737

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(22)出願日 平成5年(1993)5月6日

(72)発明者 柳田 敏治

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

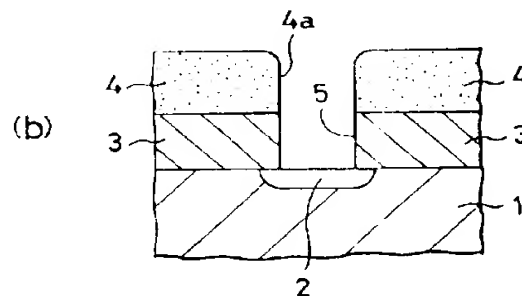
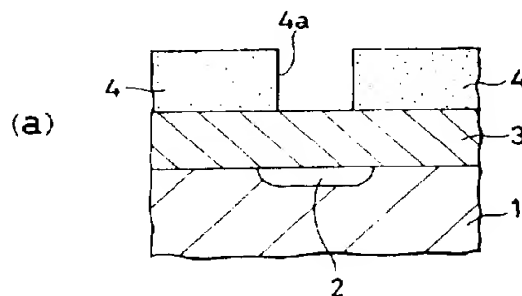
(74)代理人 弁理士 小池 晃 (外2名)

(54)【発明の名称】 ドライエッチング方法

(57)【要約】

【目的】 シリコン化合物層のドライエッチングにおいて、高速性、高選択性、低ダメージ性、低汚染性を達成する

【構成】  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{CO}_2$  混合ガスを用いてSiO<sub>2</sub> 層間絶縁膜3をエッチングする。エッチング反応系内に生成する炭素系ポリマーがCO<sub>2</sub> に由来するC-O結合やカルボニル基等を取り込んで強化され、少ない堆積量で高いエッチング耐性を発揮する。よって、レジスト・マスク4や単結晶Si基板1に対する選択性が向上し、プロセスを低汚染化できる。過剰な炭素系ポリマーはCO<sub>2</sub> から生成するO<sup>+</sup> で分解されるため、マイクロエッチング効果が抑制できる。 $\text{C}_4\text{F}_8$  は他の高次フルオロカーボン (FC) 系化合物でも良く、CO<sub>2</sub> はNO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 等の他の無機酸化物でも良い。オーバーエッチング時にS (イオウ) の堆積を併用すれば、一層の低汚染化が可能。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化炭素、酸化窒素、酸化イオウから選ばれる少なくとも1種類の無機酸化物と、一般式 $C_xF_y$ （ただし、 $x, y$ は原子数を表す自然数であり、 $x \geq 2$ 、 $y \leq 2x - 2$ の条件を満足する）で表される高次フルオロカーボン系化合物とを含むエッチング・ガスを用いてシリコン化合物層をエッチングすることを特徴とするドライエッチング方法

【請求項2】 酸化炭素、酸化窒素、酸化イオウから選ばれる少なくとも1種類の無機酸化物と、一般式 $C_xF_y$ （ただし、 $x, y$ は原子数を表す自然数であり、 $x \geq 2$ 、 $y \leq 2x - 2$ の条件を満足する）で表される高次フルオロカーボン系化合物とを含むエッチング・ガスを用いてシリコン化合物層を実質的にその層厚を超えない深さにエッチングするジャストエッチング工程と、前記高次フルオロカーボン系化合物に対する前記無機酸化物の含量比を前記ジャストエッチング工程におけるよりも高めたエッチング・ガスを用いて前記シリコン化合物層の残余部をエッチングするオーバーエッチング工程とを有することを特徴とするドライエッチング方法

【請求項3】 酸化炭素、酸化窒素、酸化イオウから選ばれる少なくとも1種類の無機酸化物と、一般式 $C_xF_y$ （ただし、 $x, y$ は原子数を表す自然数であり、 $x \geq 2$ 、 $y \leq 2x - 2$ の条件を満足する）で表される高次フルオロカーボン系化合物とを含むエッチング・ガスを用いてシリコン化合物層を実質的にその層厚を超えない深さにエッチングするジャストエッチング工程と、 $S_2F_{10}$ 、 $SF_6$ 、 $SF_4$ 、 $S_2F_8$ から選ばれる少なくとも1種類のフッ化イオウと前記無機酸化物とを含むエッチング・ガスを用いて前記シリコン化合物層の残余部をエッチングするオーバーエッチング工程とを有することを特徴とするドライエッチング方法

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は半導体装置の製造分野等において適用されるドライエッチング方法に関し、特にレジスト選択性、対シリコン下地選択性、高速性、低ダメージ性、低汚染性のいずれにも優れるシリコン化合物層のドライエッチング方法に関する

## 【0002】

【従来の技術】 VLSI、ULSI等にみられるように、半導体装置の高集積化および高性能が進展するに伴い、デバイス・チップの面積が拡大し、ウェハが大口径化する一方、形成すべきパターンは高度に微細化されてきている。このようなウェハに対して均一で高精度なエッチングを行う必要性、およびVLSIの製造のような多品種少量生産に対応する必要性から、ドライエッチング装置も従来のパッチ式に替わって枚集式が主流となっている。枚集式ドライエッチング装置において従来と同等の生産性を維持するためには、ウェハ1枚当たりのエ

ッチング速度を大幅に向上させなければならない

【0003】 また、デバイス的高速化や微細化を図るために不純物拡散領域の接合深さや各種材料層の厚さが縮小されている状況下では、従来以上にこれらの下地に対する選択性に優れ、ダメージの少ないエッチング技術が要求される。たとえば、半導体基板内に形成された浅い不純物拡散領域と上層配線とを接続するために $SiO_2$ 層間絶縁膜にコンタクト・ホールを開孔するプロセスは、かかるエッチング技術の要求される典型的なプロセスである

【0004】 さらに、レジスト選択性の向上も重要な課題である。これは、サブミクロン・デバイス、クォーターミクロン・デバイスにおいて、レジストの後退によるわずかな寸法変換差の発生も許容されなくなっているからである

【0005】 ところで、従来より $SiO_2$ 系材料層のエッチングは、強固な $Si-O$ 結合を切断するために、イオン性を強めたモードで行われている。典型的なエッチング・ガスは、 $CHF_3$ 、 $CF_4$ 等であり、これらから生成する $CF_x^+$ の入射エネルギーを利用している。しかし、高速エッチングを行うためにはこの入射イオン・エネルギーを高めることが必要であり、エッチング反応が物理的なスハッタ反応に近くなるため、高速性への要求と高選択性・低ダメージ性への要求とが常に相反していた

【0006】 そこで従来は、エッチング・ガスに $H_2$ や堆積性の炭化水素系ガスを等を添加してエッチング反応系の見掛け上の $C/F$ 比（炭素原子数とフッ素原子数の比）を増大させ、エッチング反応と競合して起こる炭素系ポリマーの堆積を促進することにより高選択性を達成してきた

【0007】 これら従来のエッチング・ガスに代わり、本願出願人は先に特開平3-276626号公報において、炭素数2以上の飽和ないし不飽和の高次鎖状フルオロカーボン（FC）系ガスを使用するシリコン化合物層のドライエッチング方法を提案している。これは、1分子から大量の $CF_x^+$ を解離生成できる $C_3F_8$ 、 $C_4F_8$ 等の鎖状FC系ガスを使用することにより、エッチングの高速化を図ったものである

【0008】 ただし、この鎖状FC系ガスの単独組成系では同時に $F^-$ の生成量も多くなり、シリコン系下地材料層に対する選択比が不足する虞れが大きい。そこで、実用プロセスとして、下地が露出する直前でエッチング（ジャストエッチング）を一旦停止し、残りのエッチング（オーバーエッチング）は上記ガスに $C_2H_4$ （エチレン）等の炭化水素系ガスを添加して行うことも提案している。これは、エッチング反応系内に $C$ 原子を補給すると共に、プラズマ中に生成する $H^+$ で過剰の $F^-$ を捕捉し、見掛け上の $C/F$ 比を高めて炭素系ポリマーの堆積を促進するためである

【0009】本発明者は、この選択性の不足を解消する別の技術として、先に特開平4-170026号公報において、分子内に少なくとも1個の不飽和結合を有する鎖状不飽和FC系ガスをを用い、かつ被処理基板（ウェハ）の温度を50℃以下に制御する技術を開示している。これは、ウェハ温度を一定温度以上に上昇させない工夫を行うことで炭素系ポリマーの蒸気圧を低く維持し、その堆積を促進して高選択化を図るものである。これにより、基本的に単独組成ガスによる高選択エッチングが実現された。

【0010】さらに本発明者は、先に特開平4-258117号公報において、分子構造の少なくとも一部に環状部を有する飽和ないしは不飽和FC系ガスをを用いる技術も開示している。これは、環状構造に起因する分子本来のC/F比の高さを利用して、高速性、高選択性、低ダメージ性に優れるエッチングを実現したものであった。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】このように、不飽和FC系ガスや環状FC系ガス等の採用により、シリコン化合物層の高選択エッチングを基本的に単独ガス系で実現できるという大きな成果が得られた。しかしながら、これらの技術も、選択比確保のメカニズムがエッチングと競合して進行する炭素系ポリマーの堆積に依存する点においては、従来技術の延長線上にある。したがって、枚葉処理回数が重なれば、やはりエッチング・チャンバ内に炭素系ポリマーが蓄積されてしまう。つまり、上記の技術は選択比の向上を通じた寸法変換差や下地ダメージの低減には極めて効果的であるものの、汚染性に関してはエッチング・チャンバのクリーニング頻度が減少するといった程度の改善にとどまっているのが実情である。

【0012】そこで本発明は、高速性、高選択性、低ダメージ性に優れることはもちろん、低汚染性にも優れるシリコン化合物層のドライエッチング方法を提供することを目的とする。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明のドライエッチング方法は、上述の目的を達成するために提案されるものであり、酸化炭素、酸化窒素、酸化イオウから選ばれる少なくとも1種類の無機酸化物と、一般式 $C_xF_y$ （ただし、 $x, y$ は原子数を表す自然数であり、 $x \geq 2, y \leq 2x-2$ の条件を満足する）で表される高次FC系化合物とを含むエッチング・ガスをを用いてシリコン化合物層をエッチングするものである。

【0014】上述の無機酸化物はエッチング・ガスの構成成分として用いられるものであるから、取り扱い性を考慮すると常温常圧下で気体であるか、もしくは容易に気化できる化合物であることが特に望ましい。かかる観点から、実用性の高い酸化炭素としては、CO（一酸化炭素）、CO<sub>2</sub>（二酸化炭素）、C<sub>3</sub>O<sub>2</sub>（三酸化炭素）、沸点7℃）を挙げることができる。酸化炭素には、この他にも分子内の炭素原子数が酸素原子数よりも多い、亜酸化炭素と総称される化合物が知られており、一酸化炭素中で無声放電を行った場合に生成する組成の一定しない物質や、三酸化五炭素、九酸化十二炭素（無水メリト酸）等がある。

【0015】また、実用性の高い酸化窒素としては、N<sub>2</sub>O（酸化一窒素）、NO（一酸化窒素）、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（三酸化二窒素）、NO<sub>2</sub>（二酸化窒素）、NO<sub>3</sub>（三酸化窒素）を挙げることができる。この他に知られている酸化窒素としては、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>（五酸化二窒素）とN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>（六酸化二窒素）があるが、前者は昇華点32、4℃（1気圧）の固体、後者は不安定な固体である。

【0016】さらに、実用性の高い酸化イオウとしては、SO（一酸化イオウ）、SO<sub>2</sub>（二酸化イオウ）を挙げることができる。この他にも数種類の酸化イオウが知られているが、室温近傍では分解等により複雑な相や組成を有する混合物として存在するものが多い。たとえば、S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（三酸化二イオウ）は加熱によりS、S<sub>2</sub>O、SO<sub>2</sub>に分解する固体である。SO<sub>3</sub>（三酸化イオウ）は、室温近傍で液体、あるいは融点の異なるα型、β型、γ型のいずれかの形をとる固体である。S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>（七酸化二イオウ）は融点0℃、昇華点10℃の固体である。さらに、SO<sub>4</sub>（四酸化イオウ）は融点3℃の固体であるが、酸素を発生して分解し、七酸化二イオウを生成する。

【0017】本発明におけるエッチング・ガスのもう一方の構成成分は、高次FC系化合物である。上記高次FC系化合物は、炭素数 $x$ が2以上の高次化合物であり、しかもフッ素原子数 $y$ が $(2x-2)$ 以下であることから、その骨格構造は直鎖状、分枝状、環状の別を問わず、飽和、不飽和の別を問わず、さらに該骨格構造を構成する炭素原子間結合の種類も特に限定されるものではない。

【0018】本発明はまた、前記エッチング・ガスをを用いて前記シリコン化合物層を実質的にその層厚を超えない深さまでエッチングするジャストエッチング工程と、前記エッチング・ガス中の前記無機酸化物の含量比を前記ジャストエッチング工程におけるよりも大として前記シリコン化合物層をオーバーエッチングするものである。

【0019】本発明はさらに、上述の高次FC系化合物と無機酸化物とを含むエッチング・ガスをを用いてジャストエッチングを行った後、S<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、SF<sub>2</sub>、SF<sub>4</sub>、S<sub>2</sub>F<sub>10</sub>から選ばれる少なくとも1種類のフッ化イオウと前記無機酸化物とを含むエッチング・ガスをを用いてオーバーエッチングを行うものである。

【0020】【作用】本発明のポイントは、炭素系ポリマー自身の膜

質を強化することにより、その堆積量を減じても十分に高いレジスト選択性および下地選択性を達成し、またこれにより低汚染性、低ダメージ性を達成することにある。本発明では、酸化炭素、酸化窒素、酸化イオウの少なくともいずれかをエッチング・ガスの構成成分のひとつとして使用する。これら無機酸化物は、分子内に異種原子間の多重結合を有しており、幾つかの分極構造の共鳴混成体として存在するが、これらの分極構造のある種のものが高い重合促進活性を有する。この結果、エッチング・ガスの分解生成物やエッチング・マスクとして用いられた有機材料ハターンの分解生成物に由来する炭素系ポリマーの重合度が増し、エッチング耐性が向上する。

【0021】また、これらの無機酸化物の分解生成物は、炭素系ポリマーにカルボニル基( $>C=O$ )、ニトロシル基( $-N=O$ )、ニトリル基( $-C\equiv N$ )、チオニル基( $>S=O$ )、スルフィル基( $-S(=O)_2-$ )等の極性基を導入することができる。炭素系ポリマーにかかる極性基が導入されると、単に $-C\equiv N_2$  (Nはハロゲン原子を表す)の繰り返し構造からなる従来の炭素系ポリマーよりも化学的、物理的安定性が増すことが、近年の研究により明らかとなっている。この現象の理由に関する論拠は、おおよそ次の2点である。

【0022】そのひとつは、 $C-O$ 結合( $107.7\text{ kJ/mol}$ )、 $C-N$ 結合( $77.0\text{ kJ/mol}$ )、 $N-O$ 結合( $63.1\text{ kJ/mol}$ )、 $C-S$ 結合( $71.3\text{ kJ/mol}$ )の原子間結合エネルギーが、いずれも $C-C$ 結合( $60.7\text{ kJ/mol}$ )よりも大きいという事実である。いまひとつは、上記の官能基の導入により炭素系ポリマーの極性が増大し、負に帯電しているエッチング中のウェハに対してその静電吸着力が高まるというものである。

【0023】このように、炭素系ポリマー自身の膜質が強化され、入射イオンに対して高い耐性を示すようになるため、エッチング・マスクである有機材料ハターンや下地材料層に対して選択性が向うする他、下地材料層へのダメージ発生も少なくなる。また、高選択性を達成するために必要な炭素系ポリマーの堆積量を相対的に低減できるので、従来技術に比べてパーティクル汚染を減少させることができる。

【0024】また上記の無機酸化物は、エッチングの高速化にも寄与している。すなわち、上記の官能基から生成可能な $CO^*$ 、 $SO^*$ 、 $SO_2^*$ 、 $NO^*$ 等のラジカルは強い還元作用を有しており、 $SiO_2$ 中のO原子を引き抜くことができる。これは、2原子分子の生成熱から算出された原子間結合エネルギーが $C-O$ 結合では $107.6\text{ kJ/mol}$ 、 $S-O$ 結合では $52.3\text{ kJ/mol}$ 、 $N-O$ 結合では $63.2\text{ kJ/mol}$ であって、結晶中における $Si-O$ 結合の $46.5\text{ kJ/mol}$ に比べていずれも大きいことから理解される。O原子が引き抜

かれた後のSi原子は、エッチング反応系に存在する主エッチング種である $F^*$  (フッ素ラジカル)と結合することにより、ハロゲン化物の形で速やかに除去される。

【0025】つまり本発明では、従来もつはる物理的なスパッタ作用に依存していた $Si-O$ 結合の切断を、化学的な作用も利用して行うことができるようになる。しかも、本発明で使用する無機酸化物は、レジスト材料や下地のSi系材料には重大な作用を及ぼさず、これらの材料のエッチング速度は低速に維持される。

【0026】さらに、この無機酸化物から解離生成する $O^*$ は、特に本発明のドライエッチングが $SiO_2$ 層間絶縁膜への接続孔形成に適用される場合に、エッチング速度の向上とマイクロローディング効果の抑制に役立つ。マイクロローディング効果は、同一基板上で被エッチング面積の小さい部分ほどエッチング速度が低下する現象であり、開口径が小さくアスペクト比の大きい近年の接続孔加工等において問題となっている。これは、被エッチング面積の減少に伴って $SiO_2$ 層間絶縁膜から放出されるO原子量が減少し、しかも接続孔の底面にまでイオンが入射しにくくなっているために、狭い接続孔ほどその内部で炭素系ポリマーの堆積が過剰となり易いからである。しかし、本発明ではプラズマ中から $O^*$ が供給されることにより、過剰な炭素系ポリマーが燃焼除去されるので、微細な接続孔内においても高速エッチングが進行する。

【0027】ところで、上述の無機酸化物はシリコン化合物層のエッチング種となり得る原子を分子中に持たないので、本発明ではエッチング・ガスのもう一方の主要な構成成分として、本発明者が以前から提案している高次FC系化合物を用い、プラズマ中へ $F^*$ や $CF_x^*$ を供給する。これにより、前述のように高速エッチングが可能となる。さらに、このFC系化合物は炭素系ポリマーの供給源でもあるため、下地選択性の確保をレジスト・マスクのスパッタ生成物のみに頼る必要がなくなる。このため、入射イオン・エネルギーを一層低減することができ、選択性を向上させることができる。

【0028】本発明は、以上のような考え方を基本としているが、さらに一層の高選択化、低汚染化を目指す方法も提案する。そのひとつは、シリコン化合物層のエッチングを下地材料層が露出する直前までのジャストエッチング工程とそれ以降のオーバーエッチング工程の2工程に分け、後半のオーバーエッチング工程で前記エッチング・ガス中の無機酸化物の含量比をジャストエッチング工程におけるよりも大とすることである。たとえばシリコン化合物層として $SiO_2$ 層間絶縁膜を想定した場合、この方法によれば下地との界面付近のエッチングは $F^*$ が少なく、かつO原子引き抜き反応とポリマー強化を促進する条件下で進行するようになる。特に、酸化炭素から生成する $CO^*$ については、 $F^*$ の捕捉剤としての機能が近年報告されており、このことによっても $F^*$

はさらに減少する。したがって、更なる高選択化が達成される。

【0029】あるいは、オーバーエッチング時のエッチング・ガス組成を、 $S_2F_{10}$ 、 $SF_6$ 、 $SF_4$ 、 $S_2F_{10}$ から選ばれた少なくとも1種類のフッ化イオウと上記無機酸化物との混合系としても良い。つまり、オーバーエッチング時には高速性は特に要求されないため、フルオロカーボン系化合物は敢えて使用せず、炭素系ポリマーの堆積を一切排除するのである。

【0030】ここで使用されるフッ化イオウは、本願出願人が先に特開平4-84427号公報において $SiO_x$ 系材料層のエッチング用に提案した化合物であり、 $SF_6$ 、 $F_2$ 等のエッチング種を生成する。また上記フッ化イオウは、従来からエッチング・ガスとして実用化されている $SF_6$ に比べてS/F比（1分子中のS原子数とF原子数の比）が大きく、放電解離条件下でプラズマ中に遊離のS（イオウ）を放出することができる。このSは、条件にもよるがウェハがおおよそ室温以下に温度制御されていれば、その表面へ堆積する。このとき、 $SiO_x$ 系材料層の表面ではSはスパッタ・アウトされたO原子により $SiO_x$ の形で除去されるが、レジスト材料や $Si$ 系材料の表面、あるいはハターン側壁部にはそのまま堆積し、高選択性、高異方性の達成に寄与する。

【0031】なお、エッチング反応系に窒素系化学種が存在する場合には、上記Sの一部がこの窒素系化学種と反応し、ホリチアジル（SN）に代表される窒化イオウ系化合物が生成する可能性がある。この窒化イオウ系化合物は、昇華性もしくは熱分解性物質であり、ウェハがおおよそ130°C以下に温度制御されている場合に、その表面へ堆積することができる。

【0032】これらSや窒化イオウ系化合物が堆積する系では、その分、炭素系ポリマーの堆積量が少なく済む。このため、レジスト・マスクをスパッタするイオンの入射エネルギーを低減してレジスト選択比を向上させることができ、パーティクル汚染を著しく低減させることができる。なお、Sや窒化イオウ系化合物は、エッチング終了後にウェハをそれぞれ上述の温度以上に加熱するか、酸素系プラズマ処理を行うことにより、容易に昇華、分解、燃焼等の機構にしたがって除去することができる。もちろん、レジスト・アッシングが行われるプロセスであれば、この時に同時に除去できる。いずれにしても、Sや窒化イオウ系化合物そのものがパーティクル汚染源となる懸念は、一切ない。

#### 【0033】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例について説明する。

#### 【0034】実施例1

本実施例は、本発明をコンタクト・ホール加工に適用し、 $e-C_4F_8$ （オクタフルオロシクロブタン）/ $CO_2$ 混合ガスを用いて $SiO_2$ 層間絶縁膜をエッチング

した例である。このプロセスを、図1を参照しながら説明する。本実施例においてエッチング・サンプルとしたウェハは、図1（a）に示されるように、予め不純物拡散領域2が形成された単結晶 $Si$ 基板1上に $SiO_2$ 層間絶縁膜3が形成され、さらに該 $SiO_2$ 層間絶縁膜3のエッチング・マスクとしてレジスト・マスク4が形成されたものである。上記レジスト・マスク4には、ホール・ハターンにしたがって開口部4aが設けられている。

【0035】このウェハを、マグネトロンRIE（反応性イオン・エッチング）装置のウェハ載置電極上にセットした。ここで、上記ウェハ載置電極は冷却配管を内蔵しており、装置外部に接続されるチラー等の冷却設備から該冷却配管に冷媒を供給して循環させることにより、エッチング中のウェハ温度を室温以下に制御することが可能となされている。一例として、下記の条件で $SiO_2$ 層間絶縁膜3のエッチングを行った。

#### 【0036】

$e-C_4F_8$ 流量	3.5	SCCM
$CO_2$ 流量	1.5	SCCM
ガス圧	2.0	Pa
RFパワー密度	2.0	W/cm <sup>2</sup> (13.56 MHz)
磁場強度	$1.5 \times 10^{-2}$	T (-150 G)
ウェハ載置電極温度	30	°C (アルコール系冷媒使用)

【0037】このエッチング過程では、 $CF_x$ によるイオン・モード・エッチングが、 $CO^+$ によるO原子引き抜き反応により促進される。このため、過大な入射イオン・エネルギーを与える条件ではないにもかかわらず、950nm/分もの高速でエッチングが進行した。一方、イオン・スパッタ作用によりレジスト・マスク4から供給された炭素系の分解生成物や $e-C_4F_8$ の放電分解生成物は、C-O結合やカルボニル基をその構造中に取り込みながら、強固な炭素系ポリマーを形成した。この炭素系ポリマーは、少量でも高いエッチング耐性を発揮し、レジスト・マスク4や単結晶 $Si$ 基板1の表面におけるエッチング速度を大幅に低減させた。また、ウェハが低温冷却されていることにより $F^+$ によるラジカル反応が抑制され、主としてラジカル・モードでエッチングされるレジスト材料やシリコン系材料のエッチング速度が $SiO_2$ 系材料のそれよりも相対的に低下した。

【0038】これらの理由により、レジスト・マスク4に対しては約7、単結晶 $Si$ 基板1に対しては約30の選択比が達成された。特に、レジスト・マスク4の形状が良好に維持されることにより、図1（b）に示されるように、寸法変換差を発生させることなく良好な異方性形状を有するコンタクト・ホール5を形成することがで

きた。

【0039】また、炭素系ポリマーの堆積量が減少したことにより、マイクロエッチング効果が抑制された。さらに、同一エッチング・チャンバ内で上述のプロセスによるウェハ処理回数を重ねた場合、 $e-C_4F_8$  の単独組成ガスを用いて同じ処理回数を経た場合に比べてパーシクル・レベルが著しく改善された。したがって、エッチング・チャンバのクリーニング頻度を減少させることができ、スループットを向上させることもできた。

#### 【0040】実施例2

本実施例では、同様のコンタクト・ホール加工において、 $e-C_4F_8/NO$  混合ガスを用いて  $SiO_2$  層間絶縁膜3をエッチングした。本実施例でエッチング・サンプルとして用いたウェハは、図1(a)に示したものと同一である。後述の各実施例も同様である。

##### 【0041】エッチング条件の一例を以下に示す

$e-C_4F_8$  流量 3.5 SCCM  
 $NO$  流量 1.5 SCCM  
 ガス圧 2.0 Pa  
 RFパワー密度 2.0 W/cm<sup>2</sup> (13.56 MHz)  
 磁場強度  $1.5 \times 10^{-2}$  T  
 ウェハ載置電極温度 -30℃ (アルコール系冷媒使用)

上記の条件により進行するエッチングの機構は、ほぼ実施例1に準じたものであるが、ここでは炭素系ポリマーがC-N結合やニトロシル基等の導入により強化された。

#### 【0042】実施例3

本実施例では、同様のコンタクト・ホール加工において、 $e-C_4F_8/SO_2$  混合ガスを用いて  $SiO_2$  層間絶縁膜3をエッチングした。エッチング条件の一例を以下に示す。

$e-C_4F_8$  流量 3.5 SCCM  
 $SO_2$  流量 1.5 SCCM  
 ガス圧 2.0 Pa  
 RFパワー密度 2.0 W/cm<sup>2</sup> (13.56 MHz)  
 磁場強度  $1.5 \times 10^{-2}$  T  
 ウェハ載置電極温度 -30℃ (アルコール系冷媒使用)

上記の条件により進行するエッチングの機構は、ほぼ実施例1に準じたものであるが、ここでは炭素系ポリマーがC-S結合やスルフィド基、チオエニル基等の導入により強化された。

#### 【0043】実施例4

本実施例では、同様のコンタクト・ホール加工において、 $e-C_4F_8/C_3O_2$  混合ガスを用いて  $SiO_2$  層間絶縁膜3をジャストエッチングした後、この混合ガス中の  $C_3O_2$  の含量比を高めてオーバーエッチングを

行うことにより、高選択化を図った。このプロセスを、図2および前出の図1を参照しながら説明する。

【0044】まず、図1(a)に示されるウェハを用い、一例として下記の条件で、 $SiO_2$  層間絶縁膜3を実質的に不純物拡散領域2が露出する直前まで行った。

$e-C_4F_8$  流量 3.5 SCCM  
 $C_3O_2$  流量 1.5 SCCM (エッチング・ガス中の含量比30%)  
 ガス圧 2.0 Pa  
 RFパワー密度 2.0 W/cm<sup>2</sup> (13.56 MHz)  
 磁場強度  $1.5 \times 10^{-2}$  T  
 ウェハ載置電極温度 0℃

【0045】このジャストエッチング工程におけるエッチング機構は、ほぼ実施例1で上述したとおりである。終点判定は、483.5 nmにおける  $CO^+$  の発光スペクトル強度、あるいは777 nmにおける  $SiF^+$  の発光スペクトル強度が変化し始めた時点で行った。この時点は、ウェハ上の一部で下地の不純物拡散領域2が露出し始めた時に対応している。しかし、ウェハ上の他部においては、図2に示されるように、コンタクト・ホール5は中途部までしか形成されず、その底部に  $SiO_2$  層間絶縁膜3の残余部3aが残されていた。

【0046】そこで、エッチング条件を一例として下記の条件に切り換え、残余部3aを除去するためのオーバーエッチングを行った。

$e-C_4F_8$  流量 2.5 SCCM  
 $C_3O_2$  流量 2.5 SCCM (エッチング・ガス中の含量比50%)  
 ガス圧 2.0 Pa  
 RFパワー密度 1.2 W/cm<sup>2</sup> (13.56 MHz)  
 磁場強度  $1.5 \times 10^{-2}$  T  
 ウェハ載置電極温度 0℃

このオーバーエッチング工程では、RFパワー密度を低下させて入射イオン・エネルギーを低減させ、 $CO^+$  による化学的なO原子引き抜き反応を主体とするエッチングを行った。炭素系ポリマーの生成量は減少したが、その膜質強化は効率良く行われた。

【0047】この結果、実施例1ほどウェハを冷却していないにもかかわらず、良好な高選択、低ダメージ、低汚染エッチングを行うことができた。なお、上記の  $C_3O_2$  に替えて  $NO_2$ 、 $SO_2$  を用いた場合にも、同様に良好なエッチングを行うことができた。特に  $SO_2$  を用いた場合には、306 nm、317 nm、327 nmのいずれかにおける  $SO^+$  の発光スペクトル強度変化をもってジャストエッチング工程の終点判定することができた。

#### 【0048】実施例5

本実施例では、ジャストエッチング工程で  $C_3F_8/C$



、 $O_2$  混合ガス、オーバーエッチング工程で  $S_2 F_2 / C_3 O_2$  混合ガスを用いることにより、徹底した低汚染化を図ったレジストエッチング条件の一例を以下に示す。

【0049】

$C_3 F_8$ 流量	3.5	SCCM
$C_3 O_2$ 流量	1.5	SCCM
ガス圧	2.0	Pa
RFパワー密度	2.0	W/cm <sup>2</sup> (13.56MHz)
磁場強度	$1.5 \times 10^{-2}$	T
ウェハ載置電極温度	0	°C

【0050】続いて、一例として下記の条件でオーバーエッチングを行った。

$S_2 F_2$ 流量	4.0	SCCM
$C_3 O_2$ 流量	1.0	SCCM
ガス圧	2.0	Pa
RFパワー密度	1.0	W/cm <sup>2</sup> (13.56MHz)
磁場強度	$1.5 \times 10^{-2}$	T
ウェハ載置電極温度	0	°C

このオーバーエッチング工程では、入射イオン・エネルギーを低減してO原子引き抜き反応を主体とするエッチングを進行させると共に、 $S_2 F_2$  から解離生成するSをレジスト・マスク4や不純物拡散領域2の表面に堆積させた。これにより、不純物拡散領域2との界面付近においては炭素系ポリマーをほとんど堆積させることなく、高選択性を達成することができた。

【0051】なお、堆積したSは、エッチング終了後にウェハを約90°Cに加熱するか、あるいはレジスト・マスク4をアッシングする際に、昇華もしくは燃焼により容易に除去することができた。エッチング・チャンバ内に堆積したSも、同様に除去することができた。したがって、本実施例では低汚染化がさらに徹底された。これにより、デバイスの歩留りが向上し、スループットも改善された。

【0052】また、上記の  $C_3 O_2$  に替えて  $N_2 O_2$  や  $S O_2$  を用いた場合にも、同様に高選択、低汚染エッチングを行うことができた。

【0053】以上、本発明を5例の実施例にもとづいて説明したが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。たとえば、フッ化イオンとして上述の実施例では  $S_2 F_2$  を使用したが、本発明で限定される他のフッ化イオン、すなわち  $S F_2$ 、 $S F_4$ 、 $S_2 F_{10}$  を使用しても、基本的には同様の結果が得られる。

【0054】本発明で使用されるエッチング・ガスに

は、エッチング速度の制御を目的として  $O_2$  等を添加したり、あるいはスパッタリング効果、希釈効果、冷却効果等を期待する意味で  $He$ 、 $Ar$  等の希ガスを適宜添加しても良い。被エッチング材料層は上述の  $SiO_2$  層間絶縁膜に限られるものではなく、PSG、BSG、BPSG、AsSG、AsPSG、AsBSG等の他の  $SiO_2$  系材料層であっても良く、さらには  $Si_3 N_4$  等であっても良い。

【0055】その他、ウェハの構成、使用するエッチング装置、無機酸化物と高次FC系化合物の組み合わせ、エッチング条件等が適宜変更可能であることは、言うまでもない。

【0056】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明ではシリコン化合物層のエッチングにおいて、エッチング・ガスの構成成分として酸化炭素、酸化窒素、酸化イオウのいずれかを用いることにより、炭素系ポリマーの堆積量を低減させながら、レジスト・マスクや下地材料層に対しては高選択性を達成することができる。また、これと同時に主エッチング種を高次FC系化合物から供給することにより、高速異方性エッチングを行うことができる。さらに、オーバーエッチング時に無機酸化物の含量比を増大させたりSの堆積を併用することにより、プロセスを一層高選択化、低汚染化することが可能となる。

【0057】したがって本発明は、微細なデザイン・ルールにもとづいて設計され、高集積度、高性能、高信頼性が要求される半導体装置の製造に極めて好適である。

【図面の簡単な説明】

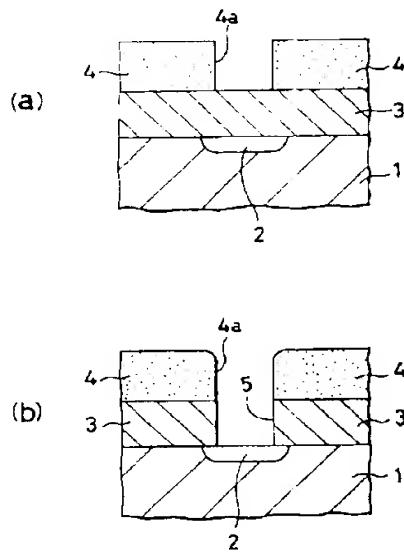
【図1】本発明をコンタクト・ホール加工に適用したプロセス例をその工程順にしたがって示す概略断面図であり、(a)は  $SiO_2$  層間絶縁膜上にレジスト・マスクが形成された状態、(b)はコンタクト・ホールが開口された状態をそれぞれ表す。

【図2】本発明をコンタクト・ホール加工に適用した他のプロセス例において、 $SiO_2$  層間絶縁膜がジャストエッチングされた状態を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・単結晶  $Si$  基板
- 2・・・不純物拡散領域
- 3・・・ $SiO_2$  層間絶縁膜
- 3a・・・( $SiO_2$  層間絶縁膜の) 残余部
- 4・・・レジスト・マスク
- 4a・・・開口部
- 5・・・コンタクト・ホール

【図1】



【図2】

